

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

В. Е. Коноплев

**ПРЯМОЕ МЕТАЛЛИРОВАНИЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

Монография

Москва

2015

УДК 543

ББК 24.4

К64

Коноплев В.Е.

Прямое металлизирование органических соединений комплексами переходных металлов: **монография**. – М.: ВНИИГиМ имени А. Н. Костякова, 2015. – 63 с.

Издание содержит методы прямого введения атомов переходных металлов. Большое внимание уделено получению металлоорганических соединений золота и ртути.

Рецензенты: кандидат химических наук *Д. В. Муратов*, кандидат химических наук *Д. А. Логинов*.

УДК 543

ББК 24.4

© Коноплев В.Е., 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Введение в органическую молекулу атомов меди, серебра и золота	5
2. Методы получения металлоорганических соединений ртути прямым металлизированием (меркурирование)	17
3. Методы получения металлоорганических соединений переходных металлов II-VIII групп прямым металлизированием	23
4. Аурирование органических соединений в условиях межфазного катализа	40
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	56

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены синтетические возможности прямого металлирования органических соединений различных классов, представляющих собой С-Н и S-Н кислоты с рКа в интервале от 6 до 25.

Ранее набор используемых субстратов был небольшим. Тем не менее, предложенный метод весьма ценен, поскольку значительно упрощает синтез золотоорганических соединений и делает их тем самым более доступными.

В работе рассмотрены известные в настоящее время методы получения металлоорганических соединений переходных металлов прямым замещением атома водорода на металл.

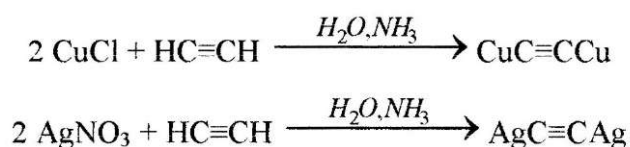
1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ МОЛЕКУЛУ АТОМОВ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Легче всего соединения меди, серебра и золота металлируют алкины.

Взаимодействие водных растворов солей металлов и ацетиленов представляет собой метод синтеза этинильных производных металлов подгруппы меди.

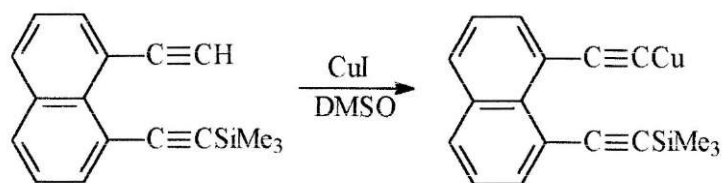
Основным методом синтеза полнозамещенных ацетиленидов меди служит реакция солей меди с соответствующими ацетиленами.

При пропускании ацетилена в водно-аммиачные растворы хлорида меди (I) или нитрата серебра образуются ацетилениды соответствующих металлов [1]:



Описанный метод синтеза широко используется для получения производных алкил- и арилацетиленов. Так были получены различные алкинильные производные меди (I), серебра, золота. Получены производные фосфор- и мышьяксодержащих ацетиленов типа $\text{R}_2\text{XC}\equiv\text{CSu}$. Часто в этих случаях используют спиртовой раствор ацетилена [2].

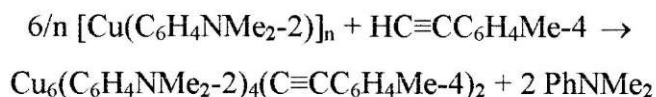
Проведение реакции в нуклеофильных средах (ДМСО, ДМФА, пиридин) в присутствии слабощелочных агентов (поташ, гидрокарбонат натрия, аммиак) позволяет получать медные производные гидролитически неустойчивых ацетиленов [3], например:



В реакции образования ацетиленидов вместо солей могут быть использованы трет-бутилаты меди и серебра [4]:

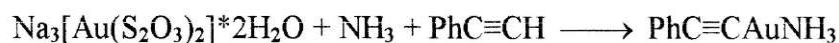


Новая связь медь-углерод образуется в реакции обмена арилмедных полимерных соединений с арилацетиленом. Например, обмен между 2-(диметиламино)фенилмедью и 4-толилацетиленом приводит к продукту с 58 % выходом [5]:

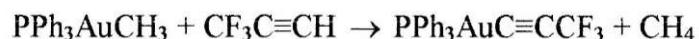


Аналогично ацетиленидам меди и серебра получается ацетиленид золота, а его трифенилфосфиновый комплекс можно получить, пропуская ацетилен через суспензию трифенилфосфинзолотохлорида в спирте в присутствии этилата натрия [6].

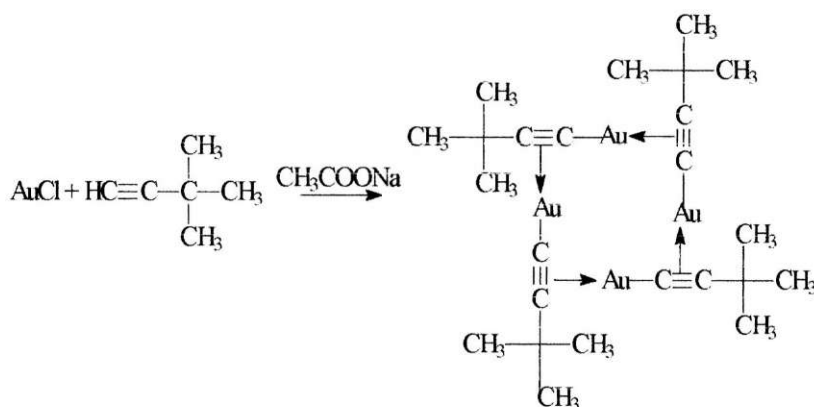
При действии на водно-аммиачный раствор тиосульфатного комплекса золота фенилацетилена получается аммиачный комплекс фенилацетиленида золота [6], который разлагается при 120 °С без плавления.



Терминальные алкины реагируют с трифенилфосфиновым комплексом метилзолота, давая метан и комплекс алкинилзолота [7]:

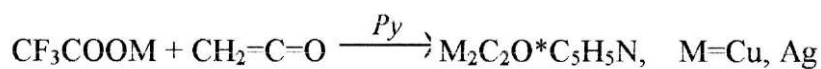


В отсутствие стабилизирующего лиганда ацетиленовые комплексы золота имеют олигомерную структуру. Например, *трет*-бутилацетиленид золота представляет собой тетрамер [8]:

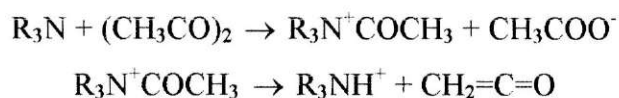


Комплексы меди, серебра и золота также легко взаимодействуют с другими органическими соединениями, содержащими кислый атом водорода.

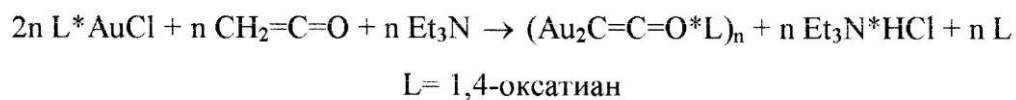
Трифторацетаты меди (I) и серебра взаимодействуют с кетеном в присутствии основания с образованием кетенидов этих металлов (заменяются оба атома водорода кетена) [9]:



Наиболее удобным методом синтеза этих кетенидов является взаимодействие ацетата металла с уксусным ангидридом в присутствии пиридина или триэтиламина. Кетен в этом случае генерируется "in situ":



Подобно меди и серебру, золото образует кетенид при действии кетена на комплекс хлорида золота с 1,4-оксатианом при -10°C в ацетонитриле в присутствии триэтиламина или 2,6-диметилпиридина [10]:



Рентгеноструктурное исследование показало, что кетенид золота имеет следующее строение (рис. 1):

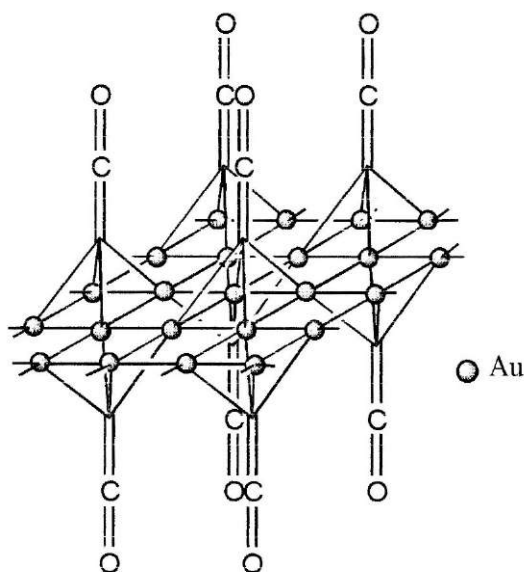
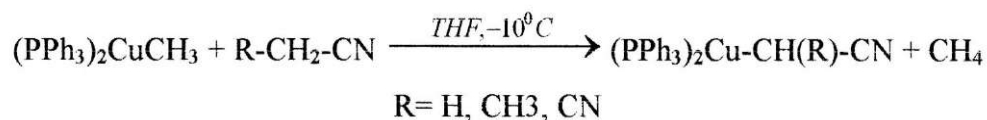


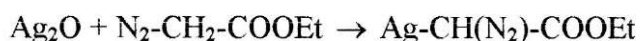
Рис. 1. Структура кетенида золота

В присутствии пиридина, хинолина, 2-метилпиридина образуется соответствующий аддукт, например, с пиридином $(Au_2C=C=O^*Py)_n$.

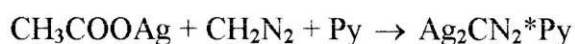
Соединения с кислым атомом водорода реагируют с комплексами метилмеди. Так были прометаллированы ацетонитрил, пропионитрил, малодинитрил [11]:



Взаимодействием оксида серебра с диазоуксусным эфиром было получено серебряное производное [11]:

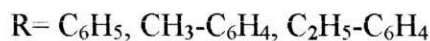


Описано металлирование диазометана ацетатом серебра. Реакция проводится в присутствии пиридина [12]:



И в этом случае, как и в случае кетена, замещаются оба атома водорода диазометана.

Арилмедные соединения реагируют с бис(дифенилфосфино)метаном, давая комплекс с атомами меди, которые имеют различную координацию (рис. 2) [13]:



Данные рентгеноструктурного анализа этого кластера свидетельствуют о том, что атомы меди, σ -связанные с двумя атомами углерода, не координированы с атомами фосфора.

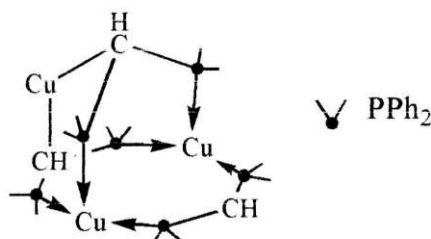
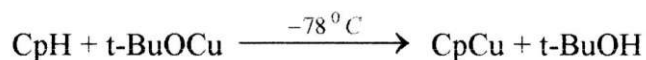


Рис. 2. Строение продукта металлирования бис(дифенилфосфино)метана арилмедными соединениями

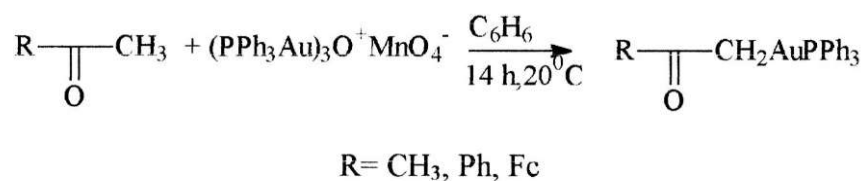
Для получения циклопентадиенилмеди можно использовать трет-бутилат меди или оксид меди [10]:



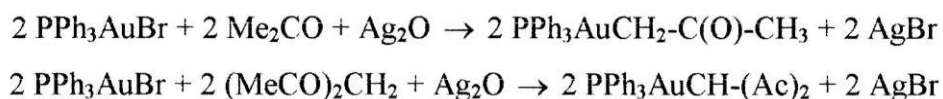
Циклопентадиенилмедь представляет собой порошок, который взрывается при нагревании или механическом воздействии.

Аурирование соединений с кислым атомом водорода можно осуществить с помощью золотосодержащей соли оксония. Так, например,

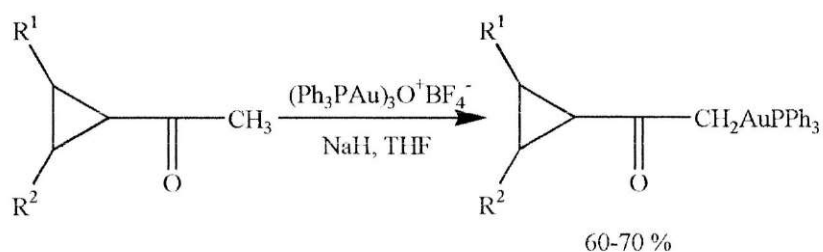
ацетофенон, ацетон, ацетилферроцен металлируются перманганатом трифенилфосфинзолотооксония [14, 15]:



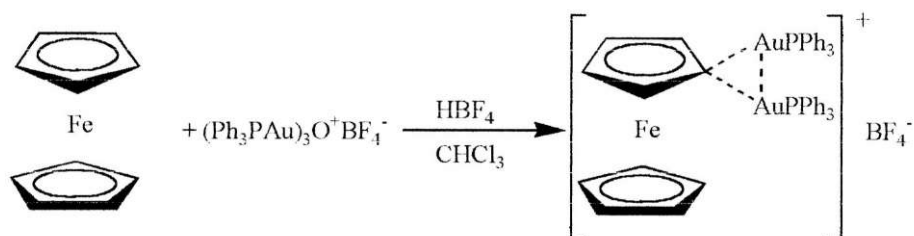
Некоторые соединения могут быть получены *in situ* в реакции кетонов (ацетон, ацетилацетон) с трифенилфосфинзолотохлоридом и оксидом серебра [16]:



Взаимодействие метилциклопропилкетонов с борфторидом трис(трифенилфосфинзолото)оксония в присутствии оснований приводит к образованию золотоорганических производных циклопропилкетонов. В качестве оснований используют гидрид натрия или спиртовой раствор гидроксида натрия [17]:

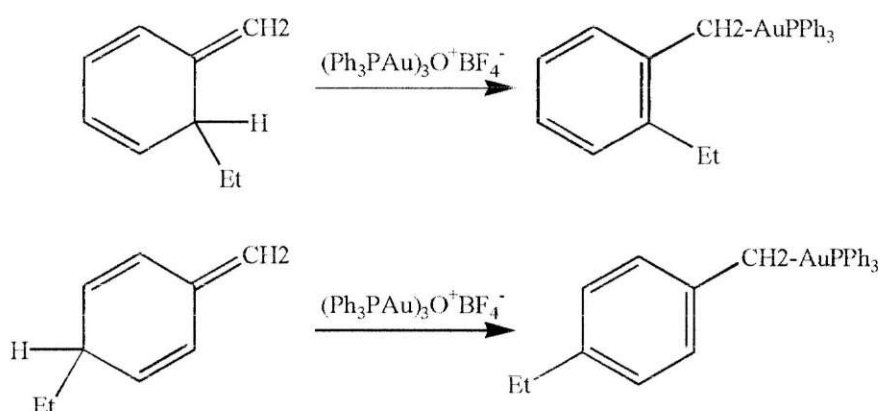


Ферроцен аурируется борфторидом трис(трифенилфосфинзолото)оксония, образуя биядерный катионный комплекс [18]:

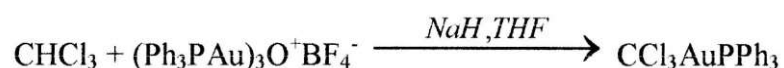


Метил-, фенил-, хлор-, бром-, ацетил-, и *n*-нитрофенилферроцен аурируются с образованием изомерных катионных золотоорганических комплексов: гомоаннулярно- и гетероаннулярнозамещенных. Метокси- и нитроферроцен аурируются в положение 2 [18].

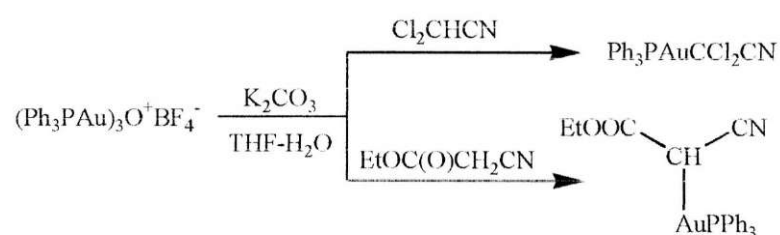
Изомерные триены, генерированные из *o*- и *n*-этилтолуолов, с золотосодержащей солью оксония реагируют по типу ароматизационного металлирования с образованием бензильного производного золота [19]:



С помощью этой же соли оксония был прометаллирован хлороформ в присутствии основания - гидрида натрия или поташа [20]. При этом образуется малоустойчивое как в растворах, так и в твердом виде три-хлорметильное производное золота:

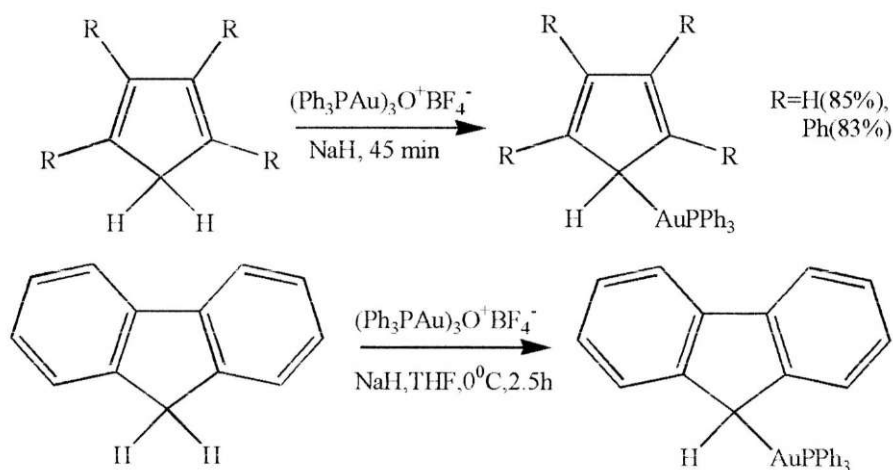


Нитрилы карбоновых кислот, имеющие электроноакцепторный заместитель, аурируются с высокими выходами $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ [21].

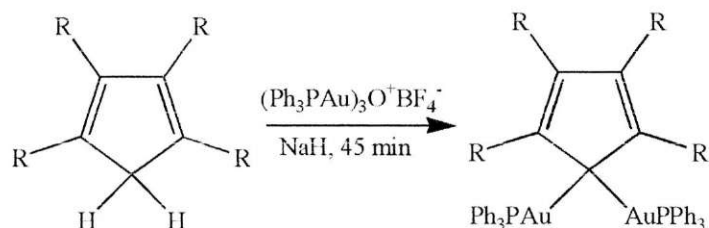


Следует отметить, что ацетонитрил в этих условиях не аурируется.

При действии соли оксония на цикlopentadiены (а также на флуорен) получены монозамещенные производные (рис. 3) [22]:



Если ту же реакцию проводить более длительное время, то образуется диаурированный продукт (рис. 3):



В отсутствие основания можно выделить трехядерный катионный комплекс (рис. 3) [23]. Катионные комплексы также образуются при действии на цикlopentadiенил- и тетрафенилциклопентадиенилзолото золотосодержащей оксониевой соли или HBF_4 .

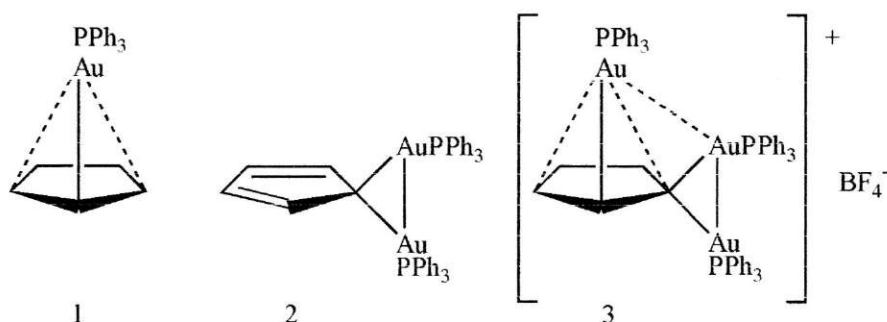
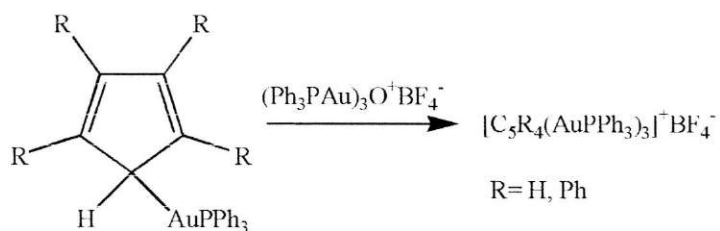
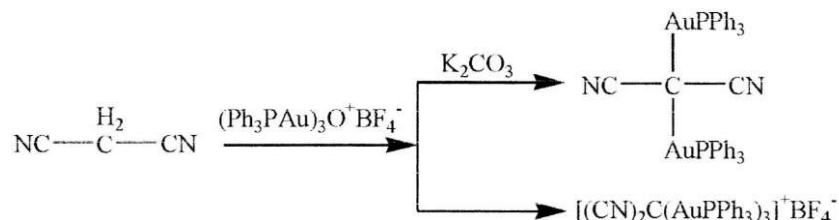
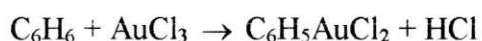


Рис. 3. Молекулярные структуры моно- (1), ди- (2) и триаурированного (3) цикlopentadiенов

Трехядерный катионный комплекс может образоваться и в случае малодинитрила. В то же время в присутствии основания аурирование идет до дизамещенного продукта [21]:

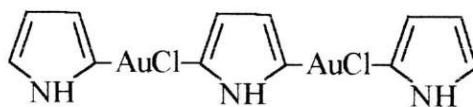


Из реакций металлирования ароматических соединений хорошо изучена реакция аурирования, приводящая к органическим производным трехвалентного золота. Так, безводное хлорное золото, тонко измельченное и постепенно вводимое в чистый бензол, реагирует с выделением хлороводорода и образованием красного раствора [24]:



Подобным образом были проаурированы толуол, бифенил, *o*-нитроанизол, метилсалицилат и ряд нитрилов, а именно, бензонитрил, *o*-толунитрил, *n*-толунитрил, α -нафтонитрил, β -нафтонитрил, *m*-бромбензонитрил, нитрилы фенилуксусной и *n*-нитрофенилуксусной кислот. Во всех этих случаях получены вещества типа AgAuCl_2 . В некоторых случаях положение входящего в молекулу золота не установлено. Однако считают, что аурирование подчиняется обычным законам ориентации электрофильного замещения в ароматическом ряду [24].

Также сообщалось, что при взаимодействии пиррола с 10%-м водным раствором хлорида золота (III) образуется "пирроловый черный", для которого было предложено следующее строение [24]:

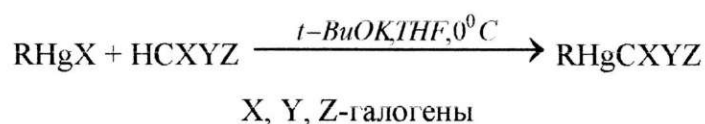


2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ ПРЯМЫМ МЕТАЛЛИРОВАНИЕМ (МЕРКУРИРОВАНИЕ)

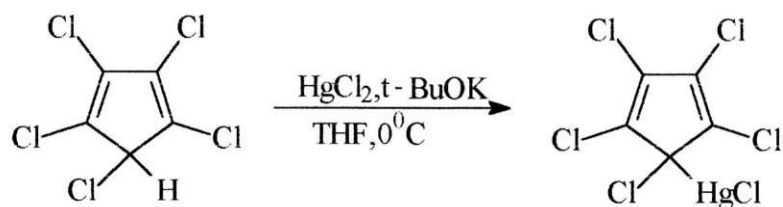
Замещение атома водорода ртутью в органических соединениях с использованием солей ртути происходит по электрофильному механизму и протекает легко для ароматических соединений.

Действие солей ртути на алифатические соединения нередко не ограничивается заменой одного атома водорода на ртуть, а ведет к получению полимеркурированных продуктов вплоть до образования полностью меркурированных соединений - меркарбидов. Однако во многих случаях меркурирование алифатических соединений не сопровождается побочными реакциями, и скорость реакции меркурирования зависит лишь от подвижности замещаемого атома водорода. Так, соединения с кислым атомом водорода: производные малоновой, метилмалоновой, циануксусной, нитроуксусной кислот легко меркурируются по α -углероду при простом встряхивании на холоду с раствором соли ртути или с оксидом ртути (II) [25].

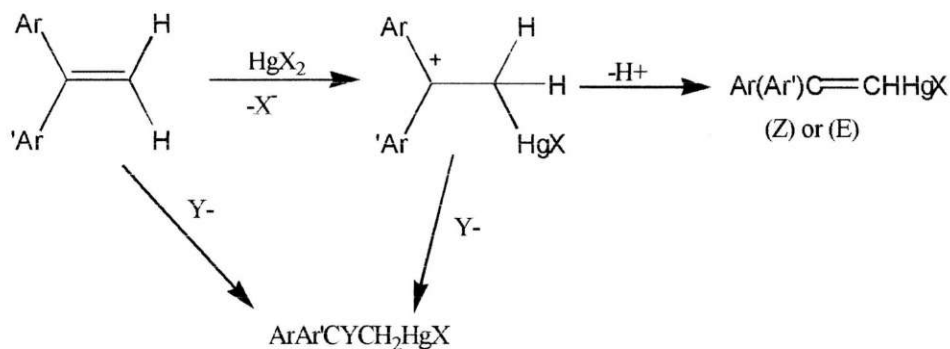
Замещение водорода в полигалогензамещенных соединениях протекает легко в присутствии основания [25]:



Например, в этих условиях металлируются хлороформ и пентахлорциклопентадиен:



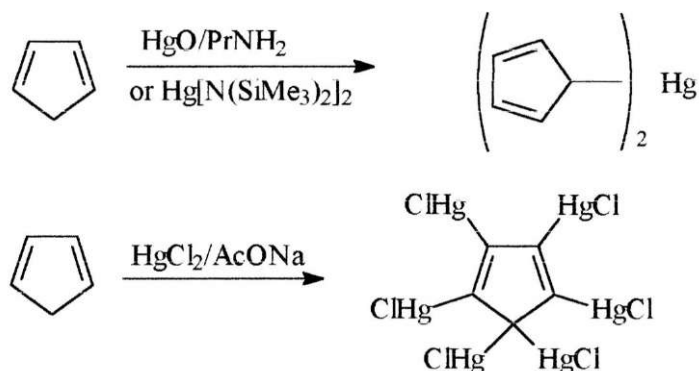
Меркурирование алкенов приводит в основном к присоединению по двойной связи, но использование слабо нуклеофильных анионов (BF_4^- , NO_3^-) приводит к винилмеркурированному 1,1-диарилэтилену, а также к продукту димеркурирования [25]:



Замещение не протекает для алкенов с тремя заместителями при двойной связи.

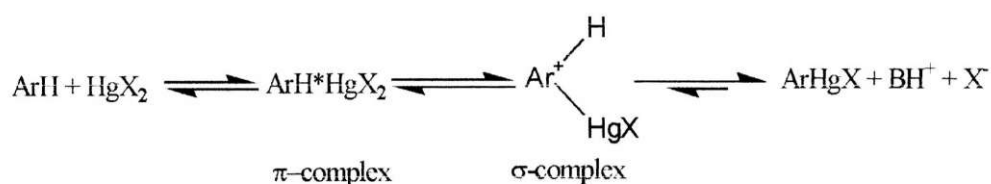
Меркурирование ацетиленов во избежание присоединения соли ртути по кратной связи ведут щелочным раствором иодида ртути (II). Так меркурируется ацетилен с образованием дизамещенного продукта, а его производные типа $\text{RC}\equiv\text{CH}$ с образованием $(\text{RC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ [26]. Соединения с менее кислым атомом водорода меркурируются в более жестких условиях действием избытка соли ртути при нагревании, что влечет за собой образование полимеркурированных соединений.

Циклопентадиен может меркурироваться до Cp_2Hg или пермеркурироваться до $\text{C}_5(\text{HgCl})_6$ [25]:



Меркурирование ароматических углеводородов происходит с относительной трудностью - лишь при повышенной температуре, нередко под давлением.

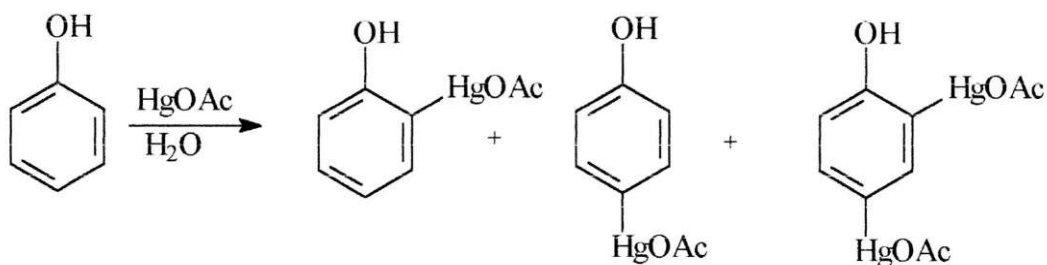
Меркурирование протекает по электрофильному механизму:



При металлировании бензола уксуснокислой ртутью в ледяной уксусной кислоте в автоклаве при 110°C выход мономеркурированного продукта достигает 92 %. Толуол металлируется легче [27].

Очень легко меркурируются фенолы. Одноатомные фенолы обычно металлируются при нагревании в водном растворе ацетатом или оксидом ртути(II), нередко в присутствии щелочей (так как при этом образуются фенолят-анионы, которые легче по сравнению с фенолами вступают в

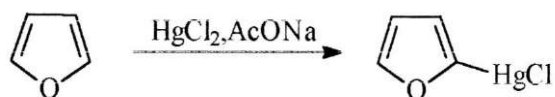
реакции электрофильного замещения), давая два монозамещенных продукта (в *орто*- и *пара*-положения) и 2,4-дизамещенные соединения [27]:



Амины меркурируются еще легче, чем фенолы. Реакцию ведут при 0 °С в водном или в водноспиртовом растворе ацетатом ртути [26].

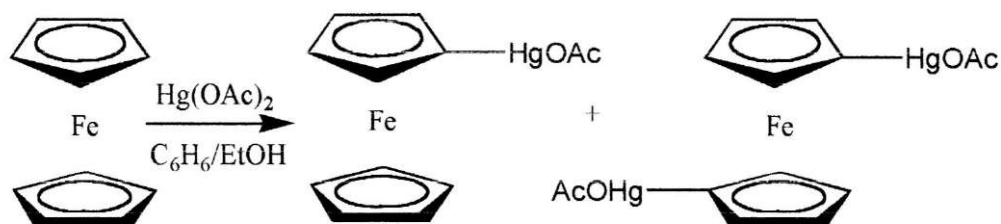
Атом ртути с трудом вступает в ароматическое ядро, содержащее *мета*-ориентат: карбоксил, сульфогруппу [26].

Степень легкости замены атома водорода на ртуть в гетероциклических соединениях варьирует в широких пределах. Очень легко - действием смеси сулемы и ацетата натрия на холоду в водном растворе, меркурируются в α -положение фуран, тиюфен, селенофен и их производные, имеющие хотя бы одно свободное α -положение [28]:



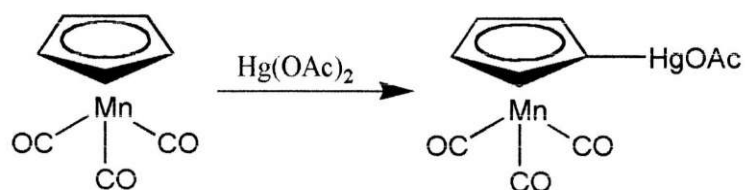
Меркурирование ферроцена, в отличие от меркурирования бензола, гладко осуществляется в мягких условиях: действием уксуснокислой ртути при комнатной температуре в бензольно-спиртовом растворе. При

этом образуется смесь ацетатов моно- и димеркурированного (в разные кольца) ферроцена [29]:

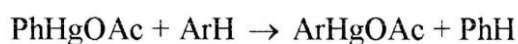


Меркурирование рутеноцена проводят в таких же условиях, что и меркурирование ферроцена [30].

Так же в сравнительно мягких условиях происходит меркурирование циклопентадиенил- и метилциклопентадиенилтрикарбонила марганца, циклобутadiенжелезатрикарбонила и бензолхромтрикарбонила [31]:



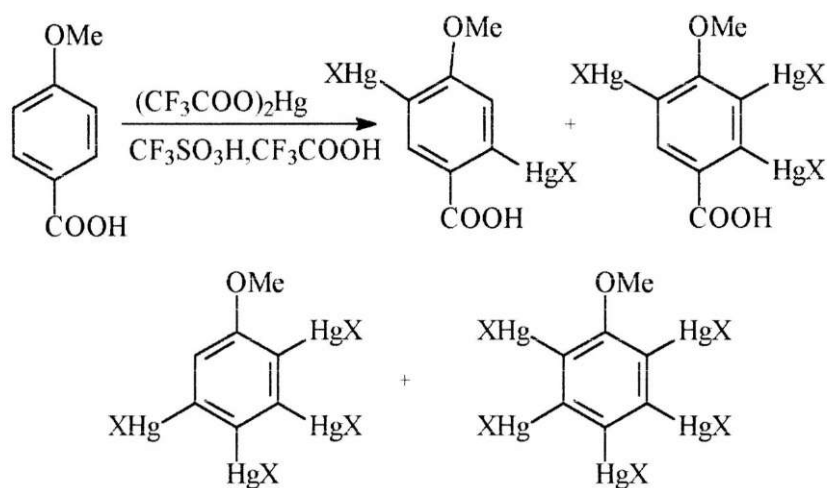
При 150 °С возможно перемеркурирование [32]:



Поли- и пермеркурирование наблюдается при использовании $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ [32]. Так, меркурирование нитробензола приводит к

$C_6(HgOCOCF_3)_5NO_2$, $n\text{-CH}_3OC_6H_4COOH$ - к $n\text{-CH}_3OC_6(HgOCOCF_3)_5$,
 нафталина - к $C_{10}(HgOCOCF_3)_8$, а бензола - к $C_6(HgOCOCF_3)_6$.

Для получения полимеркурированных продуктов можно использо-
 вать смесь CF_3COOH , CF_3SO_3H и $Hg(OCOCF_3)_2$ [32]:

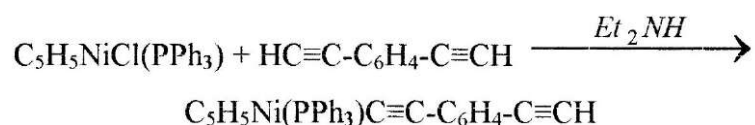


3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ II-VIII ГРУПП ПРЯМЫМ МЕТАЛЛИРОВАНИЕМ

В отличие от меди, серебра, золота и ртути водные растворы солей других переходных металлов не реагируют с ацетиленом (соли двухвалентного палладия взаимодействуют с ацетиленом, образуя нерастворимые соединения, не являющиеся ацетиленидами), но взаимодействуют с некоторыми другими алкинами.

В водном растворе можно получить комплекс никеля состава $[N\equiv CNi(NH_3)_3-C\equiv C-C\equiv C-(NH_3)_3NiCN]\cdot HCN$ из диацетилена и аммиака цианида никеля [33].

Еще одно ацетиленовое производное никеля можно получить по реакции [34]:

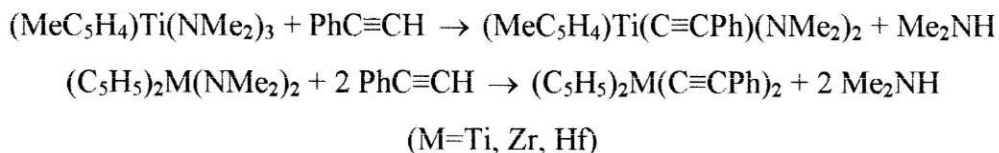


Из *цис*- $[PtCl_2(PR_3)_2]$ и монозамещенных ацетиленов в присутствии аммиака или гидразингидрата образуется *транс*- $[Pt(C\equiv CR')_2(PR_3)_2]$, в присутствии гидроксида натрия - соответствующий *цис*-изомер, в отсутствие оснований образуются моноацетилениды *транс*- $[PtCl(C\equiv CR')(PR_3)_2]$ [34].

Комплексы $[M(C\equiv CR)_2(PR'_3)_2]$ ($M=Ni, Pd, Pt$) получены металлизацией терминальных алкинов в присутствии алколюатов щелочных металлов [34].

Другим способом получения ацетиленидов является замещение связанной с переходным металлом алкокси- и амидной группы.

Для получения π -циклопентадиенил- σ -фенилацетиленидных производных металлов IV группы предложено использовать реакцию соответствующих диметиламида-производных металлов с фенилацетиленом [35]:



Ацетилениды кобальта(III) (см. рис. 4) получены в результате замещения алкоксигруппы на алкильную [36].

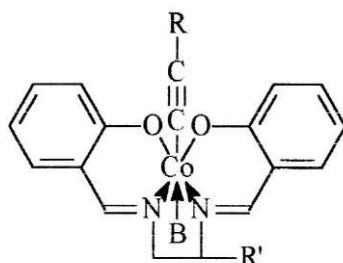
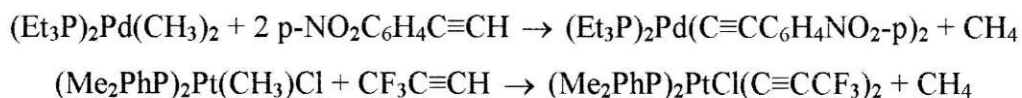
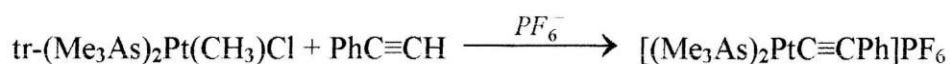


Рис. 4. Ацетиленидный комплекс кобальта (III)

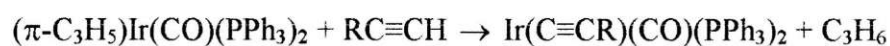
Для металлов VIII возможно замещение связанной с металлом метильной группы на ацетиленидную [37]:



При взаимодействии фенилацетилена и *транс*-хлоро(метил)-бис(триметиларсин)платины в метаноле в присутствии гексафторфосфата серебра получен катионный ацетиленидный комплекс платины [38]:



Описано превращение π -аллильного комплекса иридия в ацетиленидный действием терминальных алкинов [39]:

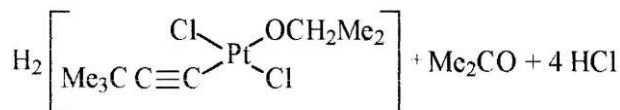


В некоторых случаях металлирование происходит в результате замещения гидридного атома водорода [40]:



Реакции терминальных ацетиленов с $(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{Pd}$ ($n = 3, 4$) и $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)$ приводят к образованию устойчивых ацетиленидов *транс*- $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ [41].

При взаимодействии платинохлористоводородной кислоты с *трет*-бутилацетиленом в изопропиловом спирте получен комплексный анион ацетиленида [42]:



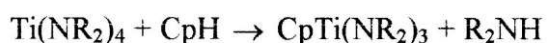
$$M_3(CO)_9 + H_2C=CH_2 \xrightarrow[n-C_8H_{18}, 125^\circ C]{}$$

Металлирование цикlopentadiена можно проводить амидами некоторых металлов. Так, дициклопентадиенилцинк получается при действии на цикlopentadiен бис(бис(триметилсилил)амино)цинка [44]:

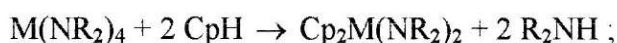


Получение этого комплекса через магний- или литийорганические производные цикlopentadiена происходит с меньшим выходом.

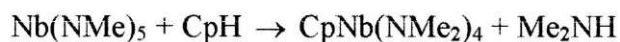
Аналогичные реакции можно провести для титана (действие избытка цикlopentadiена на тетраakis(диалкиламидо)титан приводит к получению трис(диалкиламидо)циклопентадиенилтитана с выходом 70-80%) [45]:



циркония и гафния [45] (металлирование приводит к дициклопентадиенилпроизводному):

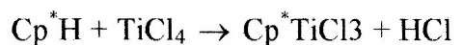


ниобия [46]:



Металлирование цикlopentadiена можно проводить хлоридами титана и циркония.

Чистый перметилированный цикlopentadiенилтитантрихлорид получен из перметилированного цикlopentadiена и тетрахлорида титана, взятых в соотношении от 2:1 до 5:1 при 300 °C и давлении 30-60 атм [47]:

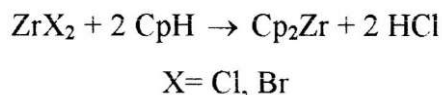


Описано получение дициклопентадиенилтитандихлорида при действии на трихлорид титана циклопентадиена в присутствии оснований (ди- и триэтиламинов, пиридина или метилата натрия) [47]:

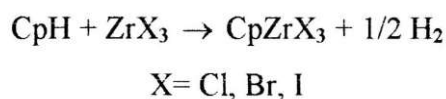


Имеются патентные данные, указывающие на возможность получения дициклопентадиенилцирконийдихлорида из гетрахлорида циркония и циклопентадиена в присутствии диэтиламина [48].

Предложен также прямой синтез дициклопентадиенилцирконийдихлорида или дибромида взаимодействием дихлорида (соответственно дибромида) циркония с парами циклопентадиена [49]:

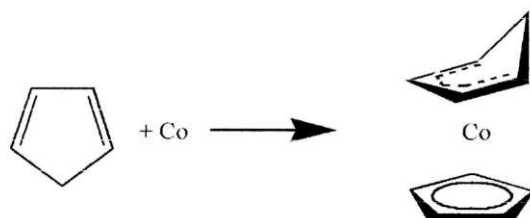


При продолжительной рециркуляции паров циклопентадиена в среде азота через слой тригалогенида циркония при нагревании выше 200 °C выход циклопентадиенилциркониитригалогенида составляет 15 %. Наиболее устойчив бромид [49]:

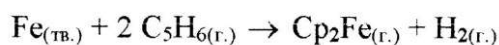


Аналогично при нагревании паров цикlopentadiена с трихлоридом титана в течение 26 ч до 250-300 °С приводит к образованию цикlopентадиилтитантрихлорида [49].

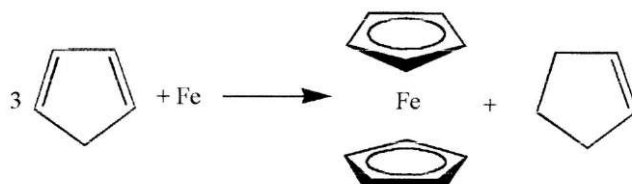
В результате низкотемпературной конденсации паров кобальта и цикlopентadiена при -196 °С получен комплекс $\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)$ [47]:



Синтез ферроцена из цикlopentadiена и металлического железа был осуществлен впервые при 300 °С [50]:



Описан синтез ферроцена соконденсацией паров железа и цикlopentadiена в высоком вакууме на охлажденной до -196 °С подложке [51]:

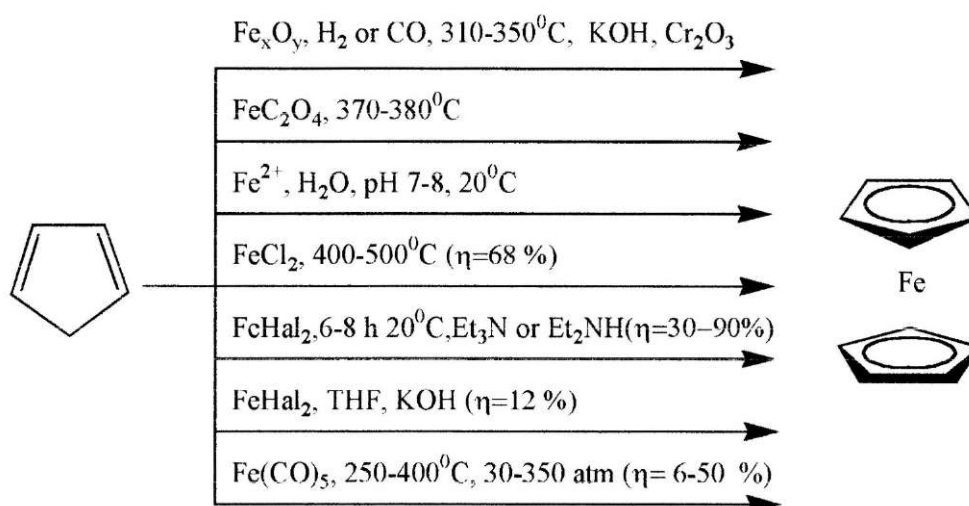


Метод низкотемпературной соконденсации описан также для синтеза алкилферроценов и ферроценофанов [52]. В последнем случае в реакцию вводят спиро[2,4]гепта-4,6-диен или фульвен.

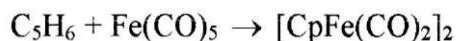
Можно осуществить металлизирование цикlopentadiена различными соединениями железа: оксидами, галогенидами, водными солями, оксалатом, пентакарбонилем (схема 1) [53, 54].

В так называемом "аминном" методе синтеза ферроцена используют такие амины, как диэтиламин, триэтиламин, пиперидин, ДМФА, N-метилпирролидон. Метод применим и для получения алкилферроценов, а также для синтеза бис(метиленденил)железа.

Схема 1. Методы синтеза ферроцена из цикlopentadiена и соединений железа

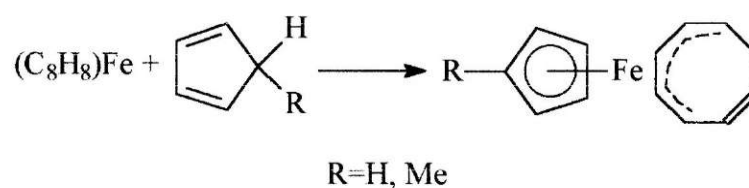


В относительно мягких условиях из цикlopentadiена и пентакарбонила железа получается димер цикlopentadiенилжелезодикарбонила:



Взаимодействие пентакарбонила железа с замещенными циклопентадиенами используют для получения 1,1'-дибензил- и 1,1',3,3'-тетрафенилферроцена [54].

Описано взаимодействие циклооктатриенильного комплекса железа с цикlopентадиеном [55]:

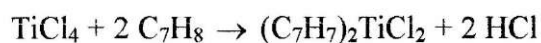


Возможны реакции металлирования и с другими полиенами. Например, тетрахлорид титана реагирует с циклооктатетраеном с выходом 95 %:

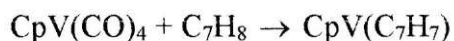


В случае хлоридов циркония и гафния реакцию проводят при многочасовом нагревании в бензоле (выход 90%) [56].

Описана реакция, в которой, как полагают авторы, образуется соединение, содержащее циклогептатриенильную группу, являющуюся анионом [56]:



Семиэлектроннодонорный комплекс ванадия получается нагреванием циклопентадиенилванадийтетракарбонила в циклогептатриене [57]:

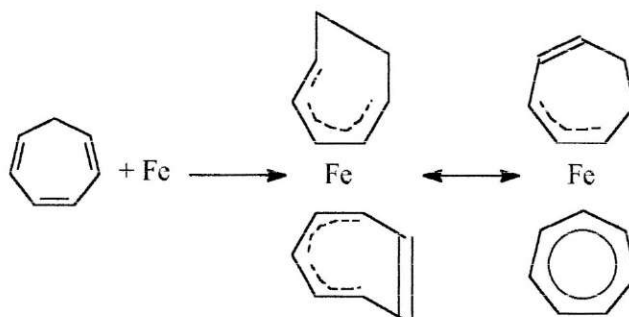


В результате нагревания гексакарбонилванадия в циклогептатриене получен комплекс, в котором циклогептатриен является шестиэлектронным донором [57]:



При нагревании в бензоле пентахлорида тантала и C_7H_8 образуется комплекс $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{TaCl}_3$ [56].

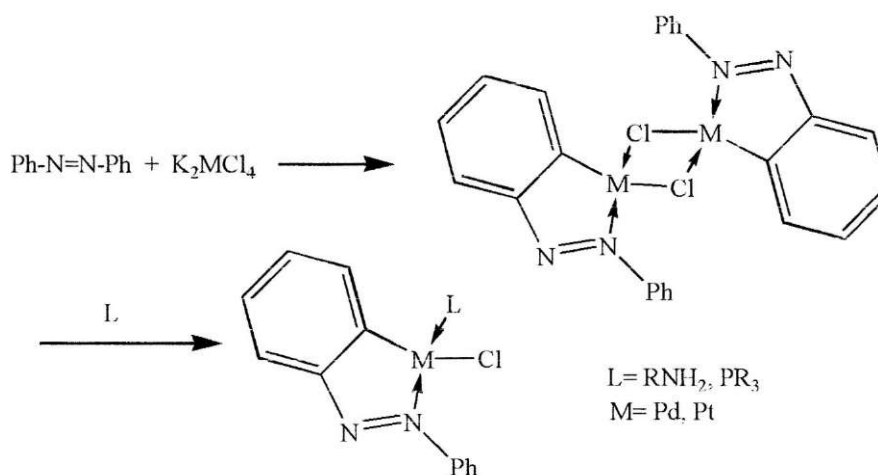
Циклогептадиенилциклогептатриенилжелезо получено соконденсацией паров циклогептатриена и железа при низкой температуре [58]:



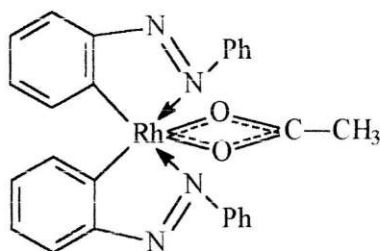
Одним из способов образования σ -связи С-М является замещение металлом (в виде соли, комплекса в низшей степени окисления металла)

o-атома водорода в органическом соединении, содержащем потенциально донорный лиганд - атомы азота, фосфора, мышьяка - с образованием хелатных комплексов.

Циклометаллирование осуществлено для всех металлов VIII группы, кроме осмия. Впервые такая реакция была осуществлена для соединений палладия и платины [59]. При действии на димер донорных лигандов L (NH₂R, PR₃ и других) мостик разрывается и образуется мономер:



Получены комплексы палладия с симметрично и несимметрично замещенным азобензолом (заместители Cl, Me, MeO), родия (действием RhCl₃·H₂O) и рутения [59]. Родиевый комплекс с диазобензолом при обработке ацетатом натрия образует соединение следующего строения:



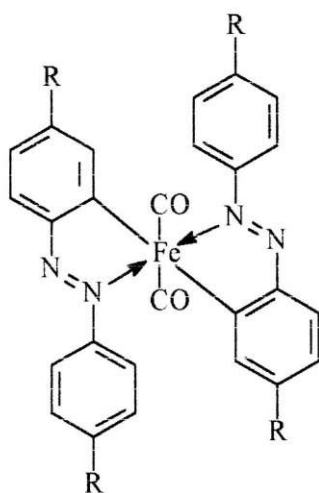
Получен комплекс палладия с азоксибензолом, платиновый и палладиевый комплексы (взаимодействием как Na_2MCl_4 , так и $\text{PdCl}(\text{RCN})_2$) с диметилбензиламином, α -фенетиламином [60].

Диметаллированные производные в одном ароматическом кольце получены при реакции $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с N,N,N',N' -тетраэтил- $n(m)$ -ксилилендиамином. В первом случае получены как n -, так и o -продукты. Все три продукта димерны [60].

Карбонилы металлов и их производных также замещают o -атомы водорода азобензола и других подобных соединений. Движущей силой этих реакций является возникновение донорной связи от атома азота с одновременным вытеснением CO и образование хелатного 5-, реже 4-членного цикла.

Реакции осуществлены на примере карбониллов железа, рутения, марганца, карбонилгалогенидов рутения, родия.

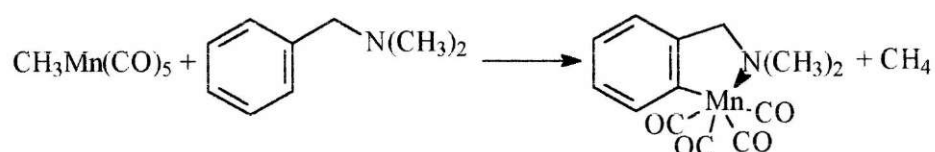
Карбонилы железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ при нагревании с азобензолом и замещенными азобензолами образуют комплексы следующего строения[61]:



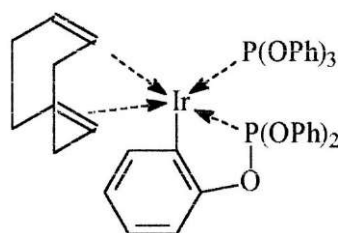
Аналогичное *o*-замещение наблюдается в реакциях карбониллов металлов с шиффовыми основаниями $n\text{-R-}o\text{-R}^1\text{C}_6\text{H}_3\text{CR}^2=\text{NR}^3$, с которыми $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ дает биядерные комплексы [61].

Карбонилы и карбонилгалогениды рутения также образуют с шиффовыми основаниями продукты *o*-замещения [62].

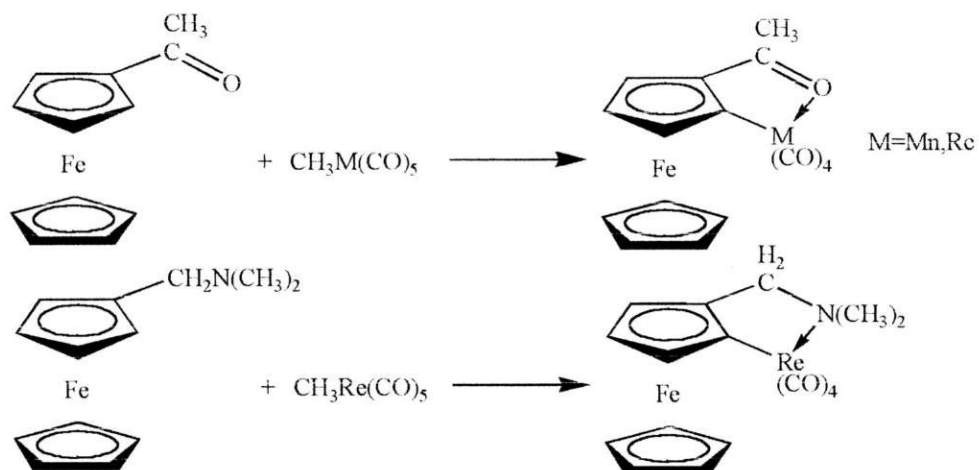
Карбонил марганца $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, его алкил-, ацил- и арилпроизводные вступают в реакцию *o*-металлирования при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ с азобензолом или с диметилбензиламином [62]. Наиболее гладко реакции идут с метилмарганецпентакарбонилем:



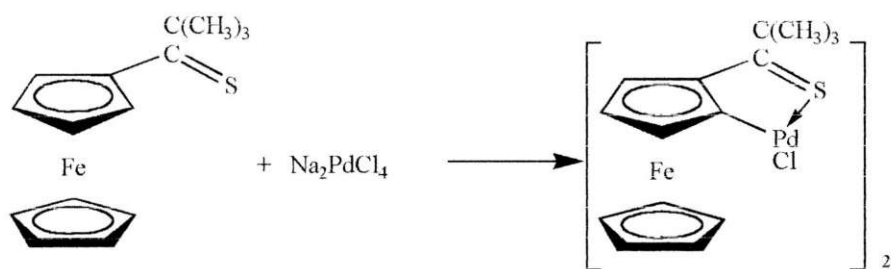
В единичных случаях наблюдается образование σ -связи С-М (металл М координирован с моно- или полиолефинами) в результате замены на металл атома водорода органической молекулы [62]. Это, например, разложение $[\pi\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Ir}_2\text{P}(\text{OPh})_3]_3\text{BF}_4$ в горячем спирте с образованием следующего комплекса:



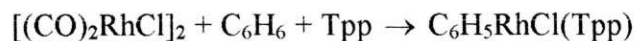
o-Металлирование осуществлено и для производных ферроцена. Метилпентакарбонилы марганца и рения взаимодействуют с ацетил- и *N,N*-диметиламинометилферроценом в кипящих углеводородах [63]:



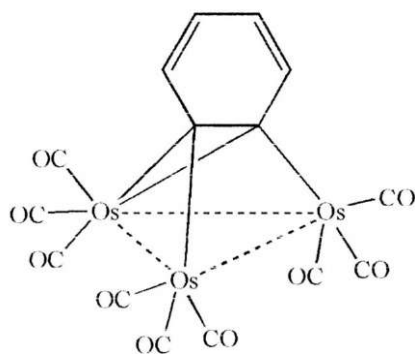
Тиопивалоилферроцен вступает в аналогичную реакцию с тетрахлорпалладатом натрия в метаноле [64]:



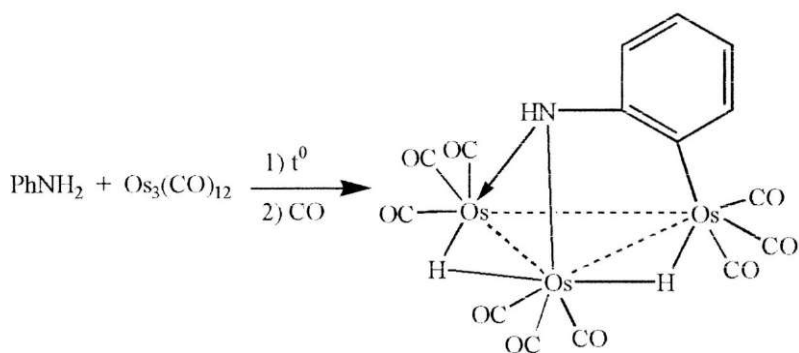
При кипячении бензольного раствора димера дикарбонилродийдихлорида в присутствии тетрафенилпорфина (Трп) образуется тетрафенилпорфиновый комплекс фенилродийхлорида [65]:



Карбонил осмия $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ реагирует с бензолом с образованием следующего комплекса [65]:

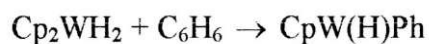


Этот же карбонил металлирует анилин, причем в полученном соединении атом осмия, σ -связанный с бензольным кольцом, не координирован с атомом азота [65]:

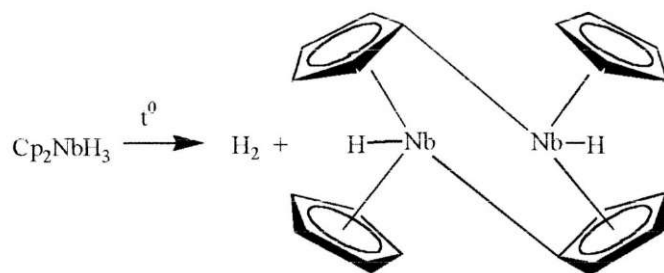


Металлирующей способностью по отношению к ароматическим углеводородам обладает дигидрид вольфрамоцена. При облучении

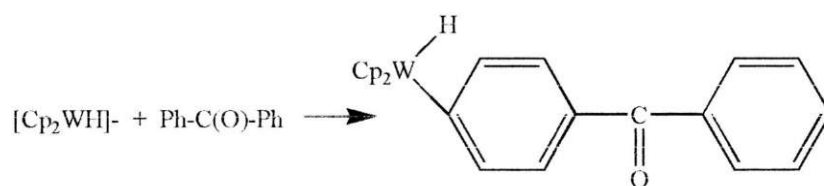
УФ-светом бензольного раствора этого гидрида образуется фенильное производное вольфрама [66]:



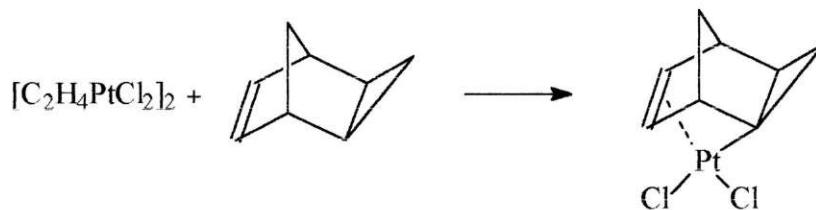
При нагревании ниобоцентригидрида наблюдается металлизирование циклопентадиенильного лиганда [67]:



Известен лишь один пример металлизирования ароматического кетона, протекающего не в *o*-положение к карбонильной группе. При действии на дигрид вольфрамоцена бутиллитием образуется соединение, которое, судя по химическому поведению, содержит анион $[\text{Cp}_2\text{WH}]^-$. Этот комплекс металлизует бензофенон исключительно в *n*-положение [68]:



Специфическим является взаимодействие димера $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2]_2$ с углеводородами, содержащими циклопропановые кольца [69]:

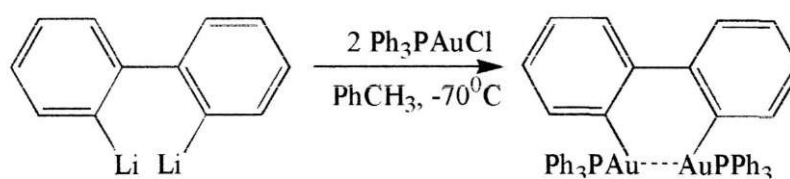


Таким образом, в настоящее время реакции прямого металлирования соединениями переходных металлов известны, в основном, для комплексов ртути и металлов IB и VIIIB групп.

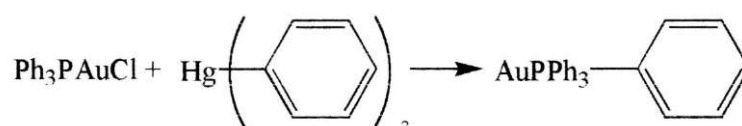
4. АУРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

В настоящее время известны три метода синтеза золотоорганических соединений.

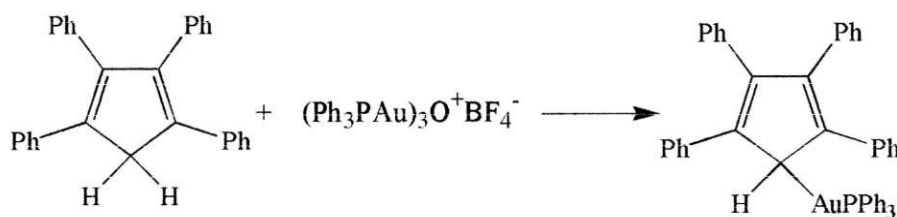
1) Взаимодействие фосфиновых комплексов солей золота(1) с литий-, натрий- и магнийорганическими соединениями, например:



2) Замещение ртути в ртутьорганических соединениях на золото:

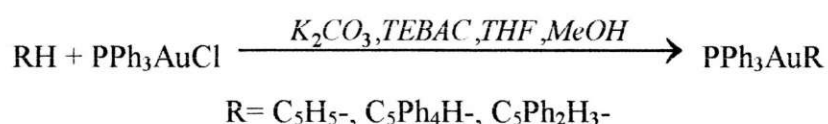


3) Аурирование органических соединений солями золотосодержащего оксония:



Используя органические производные активных металлов (метод 1), нельзя получить золотоорганических соединений, содержащих функциональные группы. Этому недостатка лишен метод, основанный на применении ртутьорганических соединений (метод 2). Наиболее удобен синтез золотоорганических соединений прямым аурированием (метод 3), который позволяет избежать работы с токсичными соединениями ртути. Однако при этом необходимым является синтез соли оксония, основанный на реакции трифенилфосфинзолотохлорида с оксидом серебра.

Ряд органических соединений можно аурировать, минуя стадию получения соли оксония. В качестве аурирующего агента при этом используется трифенилфосфинзолотохлорид в присутствии катализатора межфазного переноса - триэтилбензиламмонийхлорида (TEBAC) (в отсутствие межфазного переносчика трифенилфосфинзолотохлорид не реагирует с органическими субстратами):



Мы исследовали возможности этого метода на других классах органических соединений и нашли, что СН- и SH-кислоты с pK_a в интервале 6-25 (см. табл. 1) гладко аурируются в этих условиях.

Ранее проводилось аурирование данным способом соединений с pK_a в интервале от 10 до 15.

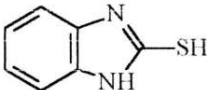
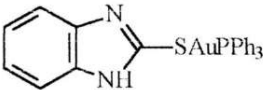
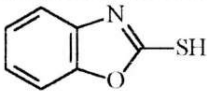
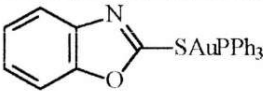
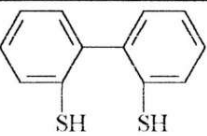
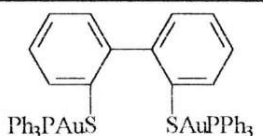
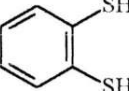
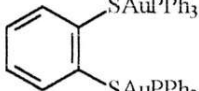
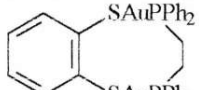
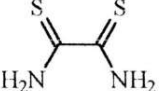
Мы полагаем, что реакция аурирования органических соединений протекает через стадию образования соответствующего аниона:



Основность иона CO_3^{2-} (pK_b 3.75) [70] невысока, и равновесие (2) сильно смещено влево, однако ввиду необратимого образования золото-органического соединения, карбонат-анион все же оказывается достаточно эффективным основанием.

Таблица 1.

Синтез золотосодержащих комплексов RAuL и RSAuL

N	Исходное соединение	pK _a S-H и C-H кислот	Время р-ции, мин	Выход, %	Продукт
1		6-7 ^a	10	92	
2		6-7 ^a	10	93	
3	Ph-SH	7.7 ^a	10	92	Ph-SAuPPh ₃
4		7-8 ^a	10	95	
5		7-8 ^a	10	91	
			40	92	
6	NC-CH ₂ -COOEt	9.2 ^a	60	91	(Ph ₃ PAu) ₂ C(CN)-COOMe
7	CH ₃ -C(O)-CH ₂ -COOEt	10.7 ^a	15	92	(Ph ₃ PAu) ₂ C(Ac)-COOEt
8		11 ^b	30	95	(Ph ₃ PAu) ₂ S
9	NC-CH ₂ -CN	11.2 ^a	20	91	(Ph ₃ PAu) ₂ C(CN) ₂
10	[CH ₃ PPh ₃] ⁺ Cl ⁻	14.5 ^c	30	89	[Ph ₃ PAuCH ₂ PPh ₃] ⁺ Cl ⁻
11	HC≡CH	25 ^a	15	92	Ph ₃ PAu-C≡CH*
			15	96	Ph ₃ PAu-C≡C-AuPPh ₃ **

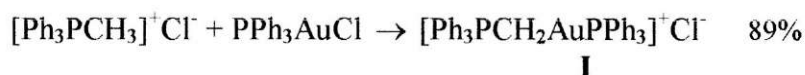
^a См. лит. [71].^b См. лит. [72].^c См. лит. [73].

* Избыток ацетилена.

** Соотношение реагентов 1:2.

В качестве соединений с pK_a 9-15 были взяты хлорид метилтрифенилфосфония, циануксусный эфир и его аналоги.

Металлирование хлорида метилтрифенилфосфония трифенилфосфинзолотохлоридом в данных условиях привело к образованию аурированной фосфониевой соли (**I**).



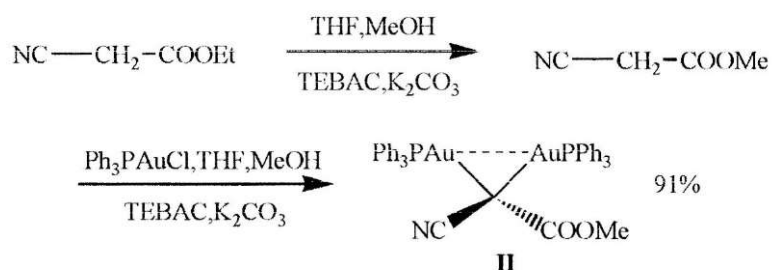
Подобные аурированные фосфониевые соли были получены ранее при взаимодействии илидов фосфора с трифенилфосфинзолотохлоридом [74].

В случае циануксусного эфира реакция протекала иначе. В нашем методе в качестве растворителя использовалась смесь ТГФ-метанол в соотношении 2:1. В этих условиях происходила переэтерификация этилового эфира циануксусной кислоты, а аурирование протекало в течение 1 ч. Эфир брался в двукратном избытке по отношению к трифенилфосфинзолотохлориду, но несмотря на это реакция привела к диаурированному продукту (**II**).

Для того чтобы избежать переэтерификации и получить аурированный этиловый эфир циануксусной кислоты, мы провели реакцию в среде ТГФ-этанол, но за то же время проведения реакции трифенилфосфинзолотохлорид остался непрореагировавшим.

Мы пробовали провести переэтерификацию **II** в присутствии ТЕВАС и поташа в этаноле и тетрагидрафуране. После проведения реакции в течение того же самого периода времени исходный диаурированный продукт был выделен в неизменном виде. Это позволило нам

предположить, что в условиях межфазного катализа сначала быстро происходит переэтерификация, а затем аурирование получающегося метилового эфира.



Строение продукта реакции металлирования было установлено на основании ИК- и ПМР-спектров, данных элементного и рентгеноструктурного анализов (рис. 5).

Диаурированный метиловый эфир циануксусной кислоты (**II**) представляет собой биядерный комплекс золота (I) с мостиковым фрагментом $\text{C}(\text{CN})\text{COOMe}$. Конфигурация фрагмента $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}$ в данном соединении имеет много общего со структурами подобных соединений (диаурированными малодинитрилом (**III**) [21] и циклопентадиеном (**IV**) [22], а также катионным комплексом (**V**) (см. рис. 6) [75].

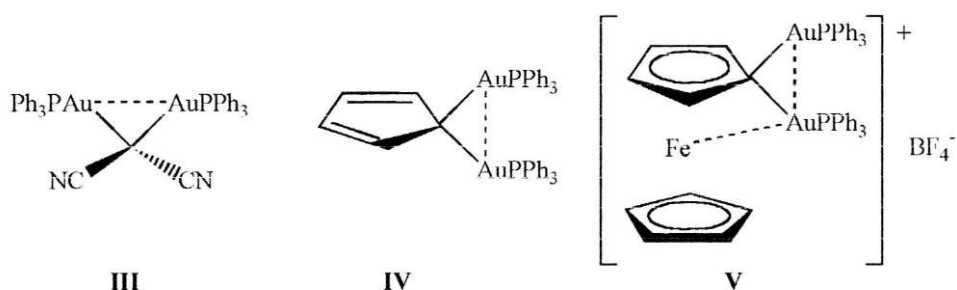
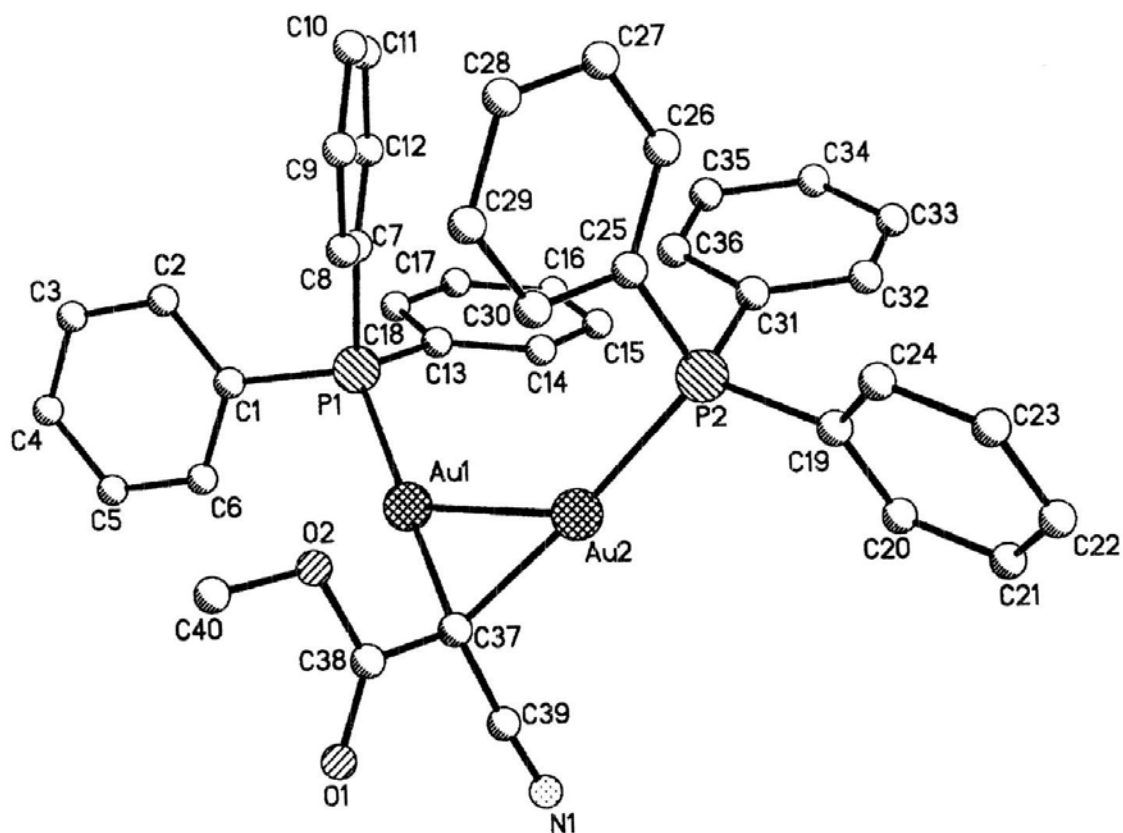


Рис. 6. Молекулярные структуры диаурированных малодинитрила (**III**), циклопентадиена (**IV**) и ферроцена (**V**)

Длины связей P(1)-Au(1) и P(2)-Au(2), 2.2701(8) Å и 2.2670(8) Å, типичны для известных фосфиновых комплексов золота: 2.269(2) и 2.267(2) Å в **III**, 2.25(2) Å в **IV**, 2.275(15) и 2.283(12) Å в **V**, 2.279 (8) Å в MeAuPPh₃ и 2.27(1) Å в C₆F₅AuPPh₃ [76]. Трифенилфосфиновые лиганды имеют обычную геометрию, длины связей P-C от 1.806 до 1,826 Å.


$$(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$$

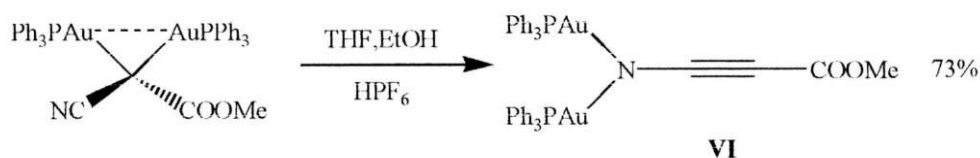
Расстояния Au(1)-C(37), 2.103(3) Å, и Au(2)-C(37), 2.095(9) Å, близки к длинам связей Au-C, найденным в MeAuPPh₃, 2.12(3) Å, C₆F₅AuPPh₃, 2.07(2) Å, к расстоянию 2.12(4) Å между мостиковым циклопентадиенильным атомом C и одним из двух атомом Au (не координированным с атомом Fe) в **V**, а также к длинам связей в **III**, 2.07(9) и 2.095(9) Å, и **IV**, 2.04(6) Å.

Как и в случаях **III**, **IV** и **V**, связь Au(1)-Au(2) в **II** почти перпендикулярна мостиковой плоскости C(38)-C(37)-C(39). Двугранный угол между плоскостью Au(1)-C(37)-Au(2) и мостиковой плоскостью C(38)-C(37)-C(39) равен 89.4°. Длины связей C(39)-N(1), 1.140(5) Å, C(37)-C(39), 1.432(4) Å, равны соответствующим значениям в **III**: C-N (1.14(1) и 1.16(1) Å), C-C (1.43(1) и 1.44(1) Å) и молекуле тетрацианэтилена [77]. Тем не менее, угол C(38)-C(37)-C(39) (113.2(3)°), ближе к тетраэдрическому sp³ (109.5°), чем к sp² (120°) значению. Следовательно, можно рассматривать **II** как производное метана с дополнительной связью Au-Au. Расстояние Au-Au равно 2.9097(2) Å – немного больше, чем кратчайшие контакты Au-Au в металлическом золоте (2.884 Å). Тем не менее, это расстояние соответствует связи металл-металл. Уменьшение угла Au(1)-C(37)-Au(2) до 87.75(11)° по сравнению с тетраэдрическим значением также указывает на наличие связи Au-Au, в то время как стерические эффекты этот угол должны увеличивать. Это верно в случае **IV** и **V** со сходным Au₂C фрагментом. Связи Au-Au в **IV** и **V** 2.747(4) и 2.768(2) Å соответственно существенно короче, но расстояние Au-Au в различных би- и полиядерных комплексах золота, как найдено, меняется в широком интервале, соответствующему нескольким возможным типам взаимодействий металл-металл: от прочной связи Au-Au до слабой вторичной координации.

Небольшая нелинейность фрагментов P-Au-C: P(I)-Au(I)-C(37) $172.26(8)^\circ$ и P(2)-Au(2)-C(37) $175.80(8)^\circ$ может также рассматриваться как не прямое доказательство существования связи Au-Au. Похожее отклонение в линейной координации Au(I) было обнаружено в структурах других комплексах золота со связью металл-металл. Для **III** угол P-Au-C равен $173.4(2)^\circ$ и $175.2(2)^\circ$, для **IV** $178.7(1)^\circ$, а в случае **V** $169(1)^\circ$ (для Au не связанным с атомом Fe). Тем не менее, подобные отклонения не найдены в структуре биядерного комплекса $[\text{Et}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Au}]_2$ с трехчленным диметилендиэтилфосфониевыми мостиками. В этом случае расстояние Au-Au равно $3.023(1) \text{ \AA}$, угол C-Au-C равен $179(1)^\circ$ [78], возможно благодаря стерическим возможностям мостиковых лигандов.

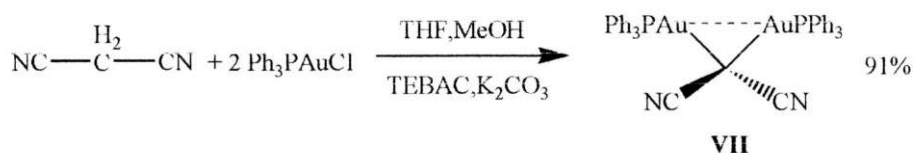
Геометрия **II**, следовательно, указывает на существование связи Au-Au. Увеличение угла P-Au-C и расстояния Au-Au в **II** по сравнению с аналогичными комплексами **IV** и **V** говорит о том, что связь металл-металл слабее, чем в **IV** и **V**.

Так как переэтерификация **II** не идет в щелочной среде, мы попробовали провести эту реакцию в присутствии гексафторфосфорной кислоты. В результате был выделен продукт (**VI**) с тем же элементным составом, что и исходное соединение, но с иной температурой плавления, ИК- и ПМР-спектрами. В ИК-спектре наблюдалась слабая полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{C}$ ($\nu = 2275 \text{ см}^{-1}$) а характеристическая частота колебания карбонильной группы увеличилась с 1665 до 1750 см^{-1} . В ПМР-спектре сигнал протонов метильной группы сместился в более слабую область (с 3.73 до 3.96 м.д.). Мы предполагаем, что в кислой среде произошла металлотропная перегруппировка, и в процессе реакции образовался изомер исходного вещества.



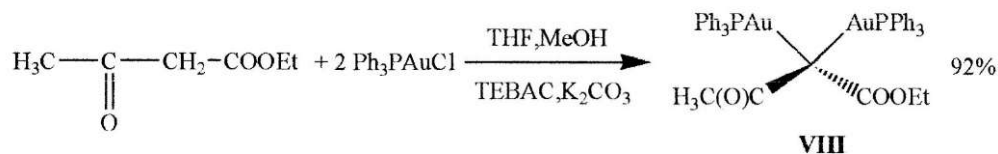
Разумеется, однозначно говорить о строении продукта изомеризации можно только на основании рентгеноструктурного анализа.

Реакция трифенилфосфинзолотохлорида с малонитрилом при соотношении исходных реагентов как 2:1, так и 1:1 приводит к получению дидзамещенного продукта (VII):



Методика аурирования малонитрила с помощью золотосодержащей соли оксония, описанная в литературе, также приводит только к дидзамещенному продукту [21].

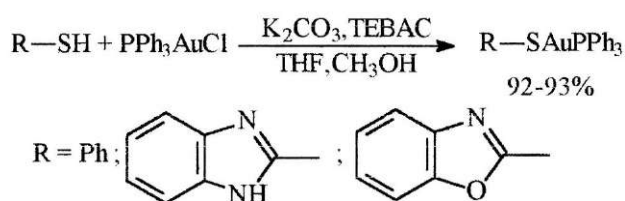
Аурирование этилового эфира ацетоуксусной кислоты проводили с использованием метанола в течение 15 минут. Переэтерификация при этом не наблюдалась.



Данный факт можно объяснить тем, что переэтерификация предшествует аурированию, но электроноакцепторность цианогруппы выше, чем ацильной, поэтому переэтерификация ацетоуксусного эфира идет медленно или не идет совсем. Строение диаурированного продукта (**VIII**) подтверждено ПМР и ИК-спектрами, а также элементным анализом. Мы полагаем, что и в данном случае образование биядерного золотоорганического соединения вызвано наличием связи золото-золото в структурном фрагменте Au_2C .

В качестве соединений с pK_a от 6 до 8 нами выбраны S-H кислоты с одной и двумя тиольными группами.

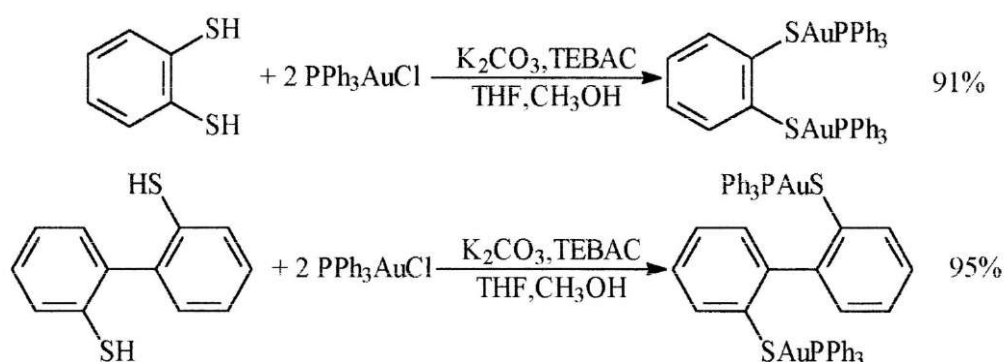
Тиофенол, бензоксазолтиол-2, и бензимидазолтиол-2 аурируются в течение 10 мин с высокими выходами. В бензимидазолтиоле-2 имеющийся кислый протон при атоме азота (pK_a 5.5) в процессе реакции не затрагивается [в ИК-спектре присутствует полоса поглощения с характеристической частотой $\nu_{\text{NH}} = 3450 \text{ см}^{-1}$ (в растворе CH_2Cl_2)], что можно объяснить большим сродством золота к сере по сравнению с азотом.



Мы изучили также аурирование бифункциональных соединений - дитиолов. Для этого нами были синтезированы 1,2-димеркаптобензол (**IX**) и 2,2'-димеркаптобифенил (**X**). Первый из них был получен по известной методике [79]:

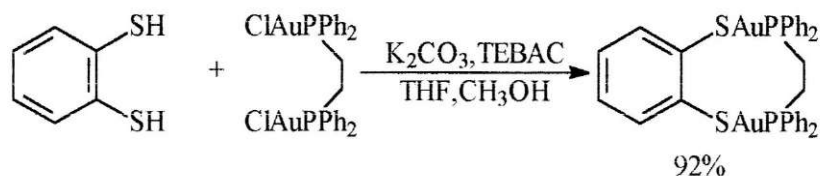
единений. Выделить из этой смеси дитиол **X** сложно. Поэтому мы окислили **X** до дисульфида **XI**, что дало возможность получить это соединение в индивидуальном состоянии.

Аурирование полученных дитиолов происходит в течение 10 мин с высокими выходами.



Даже если в реакции аурирования дитиолов исходные реагенты брались в соотношении 1:1, все равно получались дизамещенные продукты. Как и в случае циануксусного эфира и его производных, не удалось остановиться на стадии образования моноаурированного продукта. По-видимому, это связано с наличием связи Au-Au в этих соединениях.

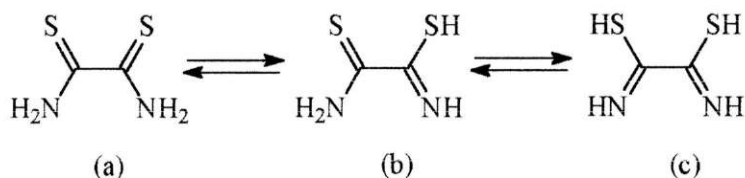
Для того чтобы узнать насколько сильно проявляется взаимодействие Au-Au , была проведена реакция 1,2-димеркаптобензола с комплексом dppe_2AuCl (dppe = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан). Мы хотели определить, будет ли эта реакция проходить с образованием внутримолекулярного цикла, что подтвердило бы наличие сильной связи между атомами золота, или же молекулы провзаимодействуют по одному реакционному центру.



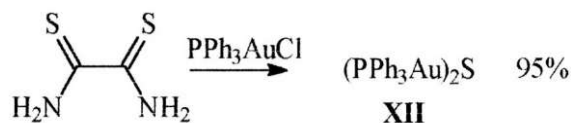
В процессе реакции получилось циклическое соединение.

В аналогичной реакции с 2,2'-димеркаптобифенилом образовалось соединение, которое из-за своей плохой растворимости не было нами изучено.

Мы исследовали аурирование рубеановодородной кислоты (дитиооксиамида), которая является S-H и N-H кислотой. Известно, что в растворе дитиооксиамид существует в виде смеси тионной (a), тионтиольной (b) и тиольной (c) форм [82]:

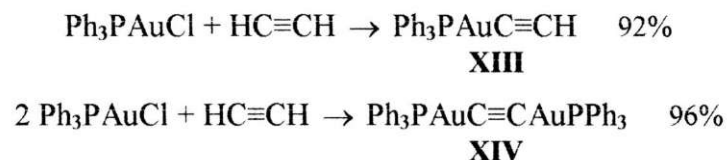


Мы предполагали, что в результате реакции образуется связь Au-S (в виду того, что золото имеет большее сродство к сере по сравнению с азотом), но в процессе реакции произошло расщепление молекулы дитиооксиамида, и образовался бис(трифенилфосфинзолото)сульфид (**XII**).



В качестве слабой С-Н кислоты с $pK_a = 25$ нами был выбран ацетилен.

Взаимодействие ацетилена с трифенилфосфинзолотохлоридом в зависимости от соотношения исходных реагентов может приводить как к моно- (**XIII**), так и к дизамещенному (**XIV**) продукту.



Строение **XIV** установлено на основании сравнения ИК- и КР-спектров (рис. 7). В ИК-спектре не проявились полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям тройной связи, а в КР-спектре наблюдалась характеристическая частота $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2012 \text{ см}^{-1}$. Это согласуется с тем, что молекула симметрична, поскольку существует взаимный запрет проявления колебаний в ИК- и КР-спектрах.

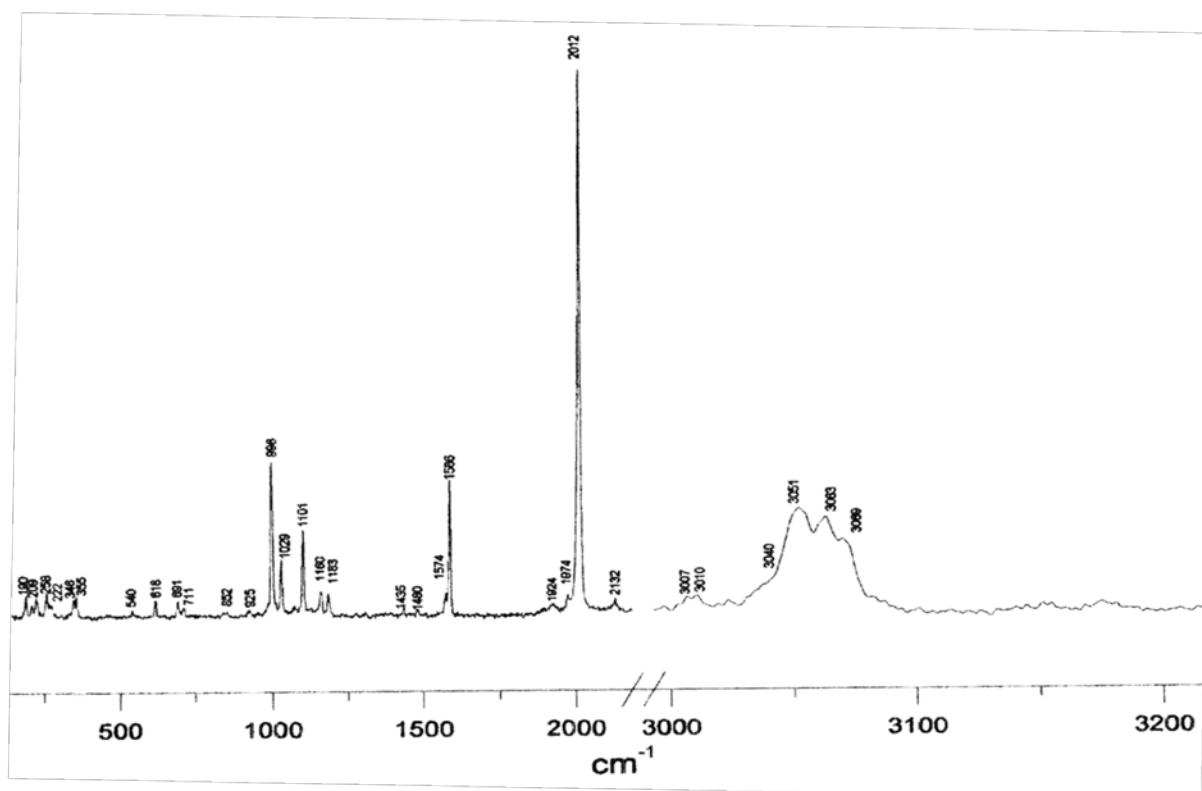


Рис. 7. КР-спектр диаурированного ацетилена $\text{Ph}_3\text{PAuC}\equiv\text{CAuPPh}_3$

В случае **XIII** наоборот наблюдалась полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ в ИК-спектре. Строение этого продукта также было подтверждено ПМР-спектром.

В литературе [6] описано получение продуктов аурирования ацетилена, но кроме частот в ИК-спектре для монозамещенного ацетилена никаких характеристик не приводится (в том числе физических констант и данных элементного анализа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Blochmann R. // Lieb. Ann. 1874. v. 7. p. 274.
- [2] Сухова Т. Г., Калия О. Л., Темкин О. Н., Флид Р. М. // Кинетика и катализ. 1971. т. 16. с. 1545.
- [3] Mitchell R H., Sondheimer F. // Tetrahedron. 1970. v. 26. p. 2141.
- [4] Logue M. W., Moore G. L. // J. Org. Chem. 1975. v. 40. p. 131.
- [5] ten Hoedt R. W. M., van Koten G, Noltes J. G. // J. Organomet. Chem. 1977. v. 133. p. 113.
- [6] Cross R. J., Davidson M. F., McLennan A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. v. 2. p. 411.
- [7] Johnson A., Puddephatt R.G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977. p. 1384.
- [8] Coates G. E., Parkin C. // J. Chem. Soc. 1962. p. 3220.
- [9] Blues E. T., Bryce-Smith D , Kettlewel B., Roy M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973. p. 921.
- [10] Blues E. T., Bryce-Smith D., Lawston I. W., Wall G. D. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974. p. 513.
- [11] Schollkopf U., Rieber N. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1967. v. 6. p. 284.
- [12] Blues E. T., Bryce-Smith D., Irwin J. G., Lawston J. W. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974. p. 466.
- [13] Cammus A., Marsich N., Nardin G., Randaccio L. // J. Organomet. Chem. 1973. v. 60. p. 39.
- [14] Несмеянов А. Н., Перевалова Е. Г., Леменовский Д. А., Дядченко В. П., Грандберг К. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. т. 3. с. 1661.
- [15] Дядченко В. П. // Вестн. Моск. Унив. Хим. 1976. т. 31. с. 358.

- [16] Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И., Леменовский Д. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. с. 1661.
- [17] Перевалова Э. Г., Болесов И. Г., Зайчук Е. С., Кошна А. Н., Грандберг К. И. // Коорд. химия. 1984. т. 10. № 8. с. 125.
- [18] Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. с. 484.
- [19] Розенберг В. И., Горбачева Р. И., Смыслова Е. И., Грандберг К. И., Никаноров В. А., Бундель Ю. Г., Реутов О. А. // Докл. АН СССР. 1975. т. 225. с. 1082.
- [20] Перевалова Э. Г., Смыслова Е. И., Грандберг К. И. // Изв. АН СССР. 1982. № 12. с. 2836.
- [21] Smyslova E. I., Perevalova E. G., Dvadenenko V. P., Grandberg K. I., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. I. // J. Organomet. Chem. 1981. v. 205. № 3. p. 269.
- [22] Struchkov Yu. T., Slovokhotov Yu. L., Kravtsov D. N., Baukova T. V., Perevalova E. G., Grandberg K. I. // J. Organomet. Chem. 1988. v. 338. p. 269.
- [23] Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Баукова Т. В., Дядченко В. П., Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т. // Коорд. химия. 1982. т. 8. № 10. с. 1337.
- [24] Kharash M. S., Isbell H. S. // J. Am. Chem. Soc. 1931. v. 53. p. 3053.
- [25] Sokolov V. E., Bashilov V. V., Reutov O. A. // J. Organomet. Chem. 1978. v. 162. p. 271.
- [26] Adams R., Theobald C. W. // J. Am. Chem. Soc. 1943. v. 65. p. 2383.
- [27] Dimroth O. // Chem. Ber. 1902. B. 35. p. 2853.
- [28] Gilman H., Wright G. F. // J. Am. Chem. Soc. 1933. v. 55. p. 3302.
- [29] Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Несмеянова О. А. // Докл. АН СССР. 1954. т. 97. с. 459.

- [30] Fischer E. O., Rausch M. D., Grubert H. // J. Am. Chem. Soc. 1960. v. 82. p. 76.
- [31] Несмеянов А. Н., Колобова Н. Е., Анисимов К. Н, Барышникова Л. И. // Изв. АН СССР, ОХН. 1964 с. 1135.
- [32] Deacon G. B., O'Donoghue M. F. // J. Organomet. Chem. 1980. v. 194. p. 60.
- [33] Meister H. // Pat. 2822372 (USA). 1958, Chem. Abstr, 1958. v. 52. p. 10139.
- [34] Empsall H. D., Shaw B. L., Stringer A. J. // J. Organomet. Chem. 1975. v. 94. p. 131.
- [35] Jenkins A. D., Lappert M. F., Suivastava R. C. // J. Organomet. Chem. 1970. v. 23. p. 165.
- [36] Commins D., McKenzie E. D., Segnitz A. // J. Organomet. Chem. 1975. v. 87. p. 19.
- [37] Chatt J., Shaw B. L. // J. Chem. Soc. 1960. p. 1718.
- [38] Chishoim M. H., Clark H. C.H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970. p. 763.
- [39] Brown C. K., Georgiou D., Wilkinson G. // J. Chem. Soc., A. 1971. p. 3120.
- [40] Furlani A., Coilamati I., Sartori G. // J. Organomet. Chem. 1969. v. 17. p. 463.
- [41] Nelson J. H., Verstuyet A. W., Kelly J. D., Jonassen H. B. // Inorg. Chem. 1974. v. 13. p. 227.
- [42] Пухнаревич В. Б., Сущинская С. П., Трофимов Б. А., Воронков М. Г. // ЖОХ. 1971. т. 41. с. 1879.
- [43] Deeming A. J., Underbill M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974. p. 807.
- [44] Cox A., Woodward P. // J. Chem. Soc., A. 1971. p. 3599.

- [45] Lorberth J. // J. Organomet. Chem. 1969. v. 19. p. 189.
- [46] Jenkins A. D., Lappert M. F., Srivastava R. S. // J. Organomet. Chem. 1970. v. 23. p. 165.
- [47] Birmingham J. M., Seyferth D., Wilkinson G. // J. Am. Chem. Soc. 1954. v. 76. p. 4179.
- [48] Morehouse E. L. // Pat. 3071605 (USA). 1963, Chem. Abstr. 1963. p. 58. p. 12602.
- [49] Reid A. F., Wailes P. C. // J. Organomet. Chem. 1964. v. 2. p. 329.
- [50] Miller S. A., Tebboth J. A., Tremaine J. F. / J. Chem. Soc. 1952. p. 632.
- [51] Pisareva I. V., Dolgushin F. M., Tok O. L., Konoplev V. E., Suponitskii K. Yu., Chizhevsky I. T. // Organometallics, 2001, V. 20, P. 4216-4220.
- [52] Несмеянов А. Н., Разуваев Г. А., Материкова Р. Б. // ЖОХ. 1978. т. 48. с. 2132.
- [53] Konoplev V. E., Pisareva I. V., Lemenovskii D. A., Petrovskii P. V., Tok O. L., Dolgushin F. M., Chizhevsky I. T. // Collect. Czech. Chem. Commun., 2002, V. 67, P. 936-948.
- [54] Konoplev V. E., Pisareva I. V., Vorontsov E. V., Dolgushin F. M., Franken A., Kennedy J. D., Chizhevsky I. T. // Inorg. Chem. Commun., 2003, V. 6, P. 1454-1458.
- [55] Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Петракова В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. с. 2159.
- [56] Konoplev V. E., Dolgushin F. M., Pisareva I. V., Lemenovskii D. A., Chizhevsky I. T. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2003, V. 52, № 12, P. 2732-2739.
- [57] Коноплев В.Е., Долгушин Ф.М., Писарева И.В., Леменовский Д.А., Чижевский И.Т. // Изв. АН, Сер. хим., 2003, Т. 52, № 12, С. 2587-2594.

- [58] Kononova E. G., Leites L. A., Bukalov S. S., Zabula A. V., Pisareva I. V., Konoplev V. E., Chizhevsky I. T. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, V. 53, № 4, P. 944-945.
- [59] Кононова Е. Г., Лейтес Л. А., Букалов С. С., Забула А. В., Писарева И. В., Коноплев В. Е., Чижевский И. Т. // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2004, Т. 53, № 4, С. 905-906.
- [60] Otsuka S., Nakamura A., Kinto T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. v. 93. p. 4301.
- [61] Kononova E. G., Leites L. A., Bukalov S. S., Zabula A. V., Pisareva I. V., Konoplev V. E., Chizhevsky I. T. // *Chem. Phys. Lett.*, 2004, V. 390, P. 279-284.
- [62] Pisareva I. V., Konoplev V. E., Petrovskii P. V., Vorontsov E. V., Dolgushin F. M., Yanovsky A. I., Chizhevsky I. T. // *Inorg. Chem.*, 2004, V. 43, P. 6228-6237.
- [63] Larkin S. A., Bruce M. R. M., Bruce A. E., Bauer J. A. K., Konoplev V. E., Dyadchenko V. P., Lemenovskii D. A. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2004, V. C60, №9, P. m440-m442.
- [64] Lu R.-J., Tucker J. A., Zinevitch T., Kirichenko O., Konoplev V., Kuznetsova S., Sviridov S., Pickens J., Tandel S., Brahmachary E., Yang Y., Wang J., Freel S., Fisher S., Sullivan A., Zhou J., Stanfield-Oakley S., Greenberg M., Bolognesi D., Bray B., Koszalka B., Jeffs P., Khasanov A., Ma Y.-A., Jeffries C., Liu C., Proskurina T., Zhu T., Chucholowski A., Li R., Sexton C. // *J. Med. Chem.*, **2007**, V. 50, № 26, P. 6535-6544.
- [65] Lu R.-J., Tucker J. A., Pickens J., Ma Y.-A., Zinevitch T., Kirichenko O., Konoplev V., Kuznetsova S., Sviridov S., Brahmachary E., Khasanov A., Mikel C., Yang Y., Liu C., Wang J., Freel S., Fisher S., Sullivan A., Zhou J., Stanfield-Oakley S., Baker B., Sailstad J., Greenberg M., Bolognesi D., Bray

- B., Koszalka B., Jeffs P., Jeffries C., Chucholowski A., Sexton C. // J. Med. Chem., 2009, V. 52, № 14, P. 4481-4487.
- [66] Dolgushin F. M., Kostukovich A. Yu., Pisareva I. V., Konoplev V. E., Chizhevsky I. T. // J. Organomet. Chem., 2014, V. 751, P. 493-500.
- [67] Коноплев В. Е., Тачаев М. В. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация., 2014, №3, С. 28-32.
- [68] Коноплев В. Е., Тачаев М. В. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация., 2014, №3, С. 28-32.
- [69] Коноплев В. Е., Тачаев М. В. // Вестник Омского университета, 2014, Т. 74, №4, С. 65-68.
- [70] Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М.: Мир. 1976.
- [71] Альберт А., Сергент Е. // Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия. 1964.
- [72] Коноплев В. Е. «Антиуэйдовские» металлобораны переходных металлов VI-VIII групп. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 64 с.
- [73] Коноплев В.Е. Реакции «полиэдрического сжатия» в ряду карборанов. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 60 с.
- [74] Тачаев М. В., Коноплев В. Е. Соединения Ni(II), Pd(II) с аминокислотами, аденином и цитозином. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 89 с.
- [75] Коноплев В. Е., Блинников С. А. Лекции по разделам органической химии. – М.: ФГБОУ ВПО МГУП, 2014. – 104 с.

- [76] Коноплев В.Е., Тачаев М.В. Органическая химия: теоретические и прикладные аспекты: учебное пособие. – М.: ВНИИГиМ, 2015. – 316 с.
- [77] Little R. J., Paulter D., Coppens P. // *Acta Cryst.* 1971. v. 27. p. 1493.
- [78] Schmidbaur H., Mandl J. E., Richter W. Bejenke V., Frank A. // *Chem. Ber.* 1977. B. 110. p. 2236.
- [79] Коноплев В.Е. Химия карборанов: учебное пособие. – М.: ВНИИГиМ, 2015. – 55 с.
- [80] Коноплев В.Е. Электронодефицитные металлокарбораны: монография. – М.: ВНИИГиМ, 2015. – 58 с.
- [81] Bandarage U. K., Simpson J., Smith R. A. J., Weavers R. T. // *Tetrahedron.* 1994. v. 50. p. 3463.
- [82] Коноплев В.Е. // Реакции «полиэдрического сжатия», инициируемые 16-электронными комплексами рутения и осмия: дис. ...кандидата химических наук. Москва, 2004.

Коноплев Виталий Евгеньевич

**ПРЯМОЕ МЕТАЛЛИРОВАНИЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

Монография

Издается в авторской редакции

Техн. редактор А.А. Ртищев

Подписано в печать 17.04.2015. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 3,9. Тираж 50 экз. Заказ № 107.

Отпечатано в информационно-издательском отделе

ВНИИГиМ имени А.Н. Костякова

127550, Москва, ул. Б. Академическая, 44, корп. 2